

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 373 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.12.1996 Bulletin 1996/49

(51) Int Cl.⁸: **A61K 7/06, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **96400722.3**

(22) Date de dépôt: **03.04.1996**

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT

• **Dubief, Claude**
78150 Le Chesnay (FR)

(30) Priorité: **12.05.1995 FR 9505676**

(74) Mandataire: **Tezler Herman, Béatrice**
L'OREAL,
Département Propriété Industrielle,
90, rue du Gal Roguet
92583 Cllichy Cédex (FR)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Dupuis, Christine**
75018 Paris (FR)

(54) **Composition sous forme de mousse aérosol à base de polyuréthane et de polymère anionique**

(57) La présente invention est relative à une composition cosmétique pressurisée en aérosol en présence d'un agent propulseur et formant une mousse comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement ac-

ceptable, au moins un polyuréthane associatif et au moins un polymère anionique et à l'utilisation d'un polyuréthane associatif pour améliorer les propriétés des mousses à base de polymère anionique et d'agent propulseur.

EP 0 745 373 A1

Description

La présente invention est relative à une composition cosmétique pressurisée en aérosol en présence d'un agent propulseur et susceptible de former une mousse comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane associatif et au moins un polymère anionique. Elle a également trait à l'utilisation d'un polyuréthane associatif pour améliorer les propriétés des mousses à base de polymère anionique et d'agent propulseur.

Des compositions cosmétiques pressurisées dans des dispositifs aérosol, dans des conditions telles à former une mousse à la sortie du dispositif, sont bien connues et sont utilisées notamment dans le traitement des cheveux et/ou de la peau.

On appellera de telles compositions dans la suite de la description "mousse aérosol".

Ces mousses permettent généralement d'obtenir sur les cheveux une bonne répartition des compositions cosmétiques et elles sont en outre d'une utilisation aisée et plus économique quant à la quantité de produit utilisé par rapport aux lotions.

Ces mousses doivent être suffisamment stables pour ne pas se liquéfier rapidement et doivent également disparaître rapidement soit spontanément, soit lors du massage servant à faire pénétrer et/ou à répartir la composition sur les matières kératiniques et plus particulièrement la chevelure et/ou les cheveux.

Les mousses de coiffage et/ou de maintien des cheveux contiennent en général au moins un polymère de préférence anionique, non ionique ou amphotère qui apporte des propriétés de fixation aux cheveux.

Ces polymères sont généralement non moussants ou faiblement moussants et pour obtenir une mousse aérosol il faut donc ajouter un agent moussant et/ou un agent améliorant la qualité de la mousse.

Les agents moussants et/ou les agents améliorant la qualité de la mousse habituellement utilisés sont par exemple des agents tensioactifs anioniques, non ioniques ou amphotères; mais utilisés seuls en association avec le polymère, ces agents tensioactifs produisent des mousses aérosol de qualité non satisfaisante. En effet, soit elles se liquéfient au moment de l'application, soit elles ne disparaissent pas après l'application même lors du massage. De plus, il se produit un phénomène de remoussage sur cheveux mouillés.

On a déjà proposé dans le brevet français 2505348 d'associer les polymères anioniques à des polymères cationiques, l'un des deux polymères présentant des propriétés moussantes.

On a également proposé dans le brevet français 2598613 d'utiliser un alcool polyvinylique comme agent moussant dans les compositions cosmétiques.

La demanderesse a maintenant découvert que l'on pouvait améliorer les propriétés des mousses aérosol à base de polymères anioniques en ajoutant un polyuréthane associatif. En particulier, la rigidité, l'expansion et la stabilité de la mousse sont nettement améliorées.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique pressurisée en aérosol en présence d'un agent propulseur et susceptible de former une mousse, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane associatif et au moins un polymère anionique, l'un au moins des deux polymères étant un polymère à pouvoir moussant.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique sous forme de mousse, caractérisée par le fait qu'elle résulte de l'expansion à l'air d'une composition telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne l'utilisation d'un polyuréthane associatif pour améliorer les propriétés des mousses résultant de l'expansion à l'air d'une composition pressurisée en aérosol à base de polymère anionique et d'agent propulseur, l'un au moins des deux polymères étant un polymère à pouvoir moussant.

De plus, l'addition du polyuréthane améliore les propriétés cosmétiques des compositions pressurisées en aérosol contenant un polymère anionique. En effet, les cheveux traités avec les compositions selon l'invention sont plus doux et le toucher de ces derniers est plus naturel et plus agréable. D'autre part, l'effet renforçateur des compositions est plus important.

Par ailleurs, les mousses sont agréables et faciles à appliquer sur les matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.

On entend par polymère à pouvoir moussant conforme à l'invention, un polymère qui en solution dans l'eau à 0,5% en poids donne selon le test de Ross Miles (norme AFNOR T 73 404) modifié en température et effectué à 20°C, une hauteur de mousse supérieure à 1 cm et après pressurisation de la solution une quantité de mousse telle que la masse volumique soit inférieure à 0,4 et de préférence inférieure à 0,25 g/cm³.

Ces tests sont décrits dans le brevet français 2505348 qui est inclus à titre de référence.

De préférence, le polymère à pouvoir moussant est le polyuréthane associatif et encore plus particulièrement, les deux polymères sont des polymères à pouvoir moussant.

Les polyuréthanes associatifs sont ici définis comme des polymères contenant au moins une séquence hydrophile, au moins une séquence hydrophobe et au moins un groupement uréthane.

La séquence hydrophile est de préférence une séquence polyoxyalkylénée et en particulier polyoxyéthylénée.

La séquence hydrophobe peut être une chaîne grasse comprenant de préférence de 8 à 30 atomes de carbone.

EP 0 745 373 A1

Le polyuréthane associatif comporte de préférence au moins deux séquences hydrophobes.

Selon l'invention, les polyuréthanes associatifs ont généralement un poids moléculaire compris entre 500 et 5.000.000.

Parmi les polyuréthanes associatifs utilisables selon l'invention, on peut citer les polyuréthanes appartenant à l'un des trois groupes suivants :

Groupe I

Les polyuréthanes répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle,

n est un nombre compris entre 1 et 10, p, q, r et t, identiques ou différents, valent 0 ou 1, avec au moins q ou r valant 1 et, t valant 0 lorsque r est égal à 0,

sous réserve que:

lorsque q vaut 1, alors :

- a) p = r = t = 0, ou
- b) p = 0 et r = t = 1, ou
- c) t = 0 et r = p = 1, et

lorsque q vaut 0, alors :

r = 1 et p = t = 0;

Groupe II

Les polyuréthanes répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle,

m est un nombre entier variant de 2 à 4 et s un nombre entier variant de 0 à 2, la somme de m et s variant de 2 à 4, w est un nombre entier variant de 1 à 3, et chacun de u, v et z est, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1 ; L représente Y, Z ou -O-, Y étant un radical hydrocarboné hydrophobe contenant au moins un atome de carbone et de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et Z un radical hydrophobe trivalent choisi parmi les groupements suivants :



Q représente le groupe -CH₂O-, et D le groupe -CH₂O-, sous réserve que,

- a) lorsque L représente Y, alors u et w valent chacun 1, v et z valent 0, m vaut au moins 2 et la somme de m et s est 4 ;
- b) lorsque L vaut Z, alors u, v et s valent chacun 0, m vaut 3, w vaut 2 ou 3 et z est 0 ou 1 ; et
- c) lorsque L représente -O-, alors v et u valent chacun 1, w varie de 1 à 3, m vaut 2, et s et z valent chacun 0 ;

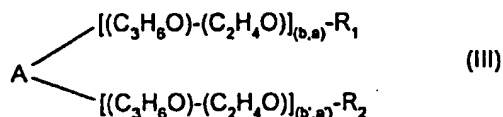
dans chacune des formules de ces deux groupes, X et R représentent un radical hydrophobe; B un groupe divalent hydrophobe de formule -CONH-G-NHCO-O-, dans laquelle G est un radical divalent dérivé d'un di- ou d'un triisocyanate organique dont tous les groupes isocyanate ont réagi; et E représente un groupe polyéther divalent non ionique.

Groupe III

Les polyuréthanes de ce groupe sont obtenus par réaction (a) d'un réactif polyfonctionnel choisi parmi les polyols organiques possédant au moins trois groupements hydroxyle, les polyisocyanates organiques possédant au moins trois groupements isocyanates, et leur mélange (b) un réactif difonctionnel choisi parmi les diols organiques, les diisocyanates organiques, et leur mélange, le diol étant présent dans le mélange de la réaction lorsque le polyisocyanate est présent et le diisocyanate étant présent lorsque le polyol est présent ; (c) un composé monofonctionnel hydroxyl ou amino en une quantité suffisante pour piéger tout groupement isocyanate n'ayant pas réagi lors de la réaction entre (a) et (b), et pour prévenir la coagulation du mélange réactionnel ; et éventuellement (d) un monoisocyanate organique pour piéger les groupements hydroxyl restant après la réaction entre (a) et (b) ; réaction dans laquelle, au moins l'un du polyol et du diol contient au moins un segment polyéther soluble dans l'eau d'un poids moléculaire d'au moins 1500, la somme des atomes de carbone dans les réactifs contenant des groupements isocyanate, des groupements hydroxyl et des groupements amino, est d'au moins 20, et le poids moléculaire moyen de ces polyuréthanes est d'environ 10 000 à 200 000.

De tels polyuréthanes associatifs sont par exemple décrits dans les brevets suivants US 4179028, US 4155892, US 4327008, US 4337184, US 4373083, US 4499233, US4426485.

On peut également utiliser les polyuréthanes répondant à la formule (III) suivante:



dans laquelle,

$[(C_3H_6O)-(C_2H_4O)]_{(bi,ai)}$, avec (bi,ai), désignant (b,a) ou (b',a'), signifie qu'il s'agit d'un polymère statistique d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène contenant a moles d'oxyde d'éthylène et b moles d'oxyde de propylène réparties de manière aléatoire dans la chaîne polymérique,

A désigne un radical divalent dérivé d'un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, de préférence un radical divalent dérivé d'un polyméthylène diisocyanate, toluène diisocyanate ou méthanediphénylène diisocyanate;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_8-C_{30} , de préférence $C_{10}-C_{20}$, et plus particulièrement $C_{12}-C_{18}$;

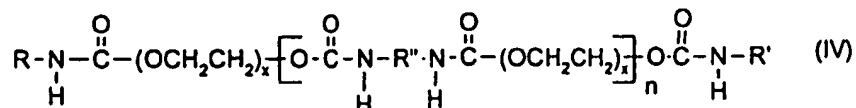
ai et bi, identiques ou différents, étant tels que la somme ai + bi varie de 20 à 200 moles et de préférence de 60 à 120 moles;

le rapport molaire ai/bi est compris entre 30/70 et 90/10, de préférence entre 50/50 et 90/10 et plus particulièrement entre 70/30 et 85/15.

Les composés de formule (III) particulièrement préférés sont ceux où A désigne le reste hexaméthylène diisocyanate; R_1 et R_2 désignent un radical lauryle ou un mélange de radicaux dérivés du suif; les radicaux $R[(C_3H_6O)-(C_2H_4O)]_{(bi,ai)}$ ont de préférence un poids moléculaire de l'ordre de 4000 avec R_i désignant R_1 ou R_2 et ai et bi désignant a et b ou a' et b' définis ci-dessus.

Des composés de formule (III) utilisables selon l'invention sont décrits dans la demande européenne EP 260430 et commercialisés sous la dénomination DAPRAL T210 et DAPRAL T212 par la société AKZO.

On préfère particulièrement les polymères du groupe I présentant la formule (IV) suivante :



dans laquelle:

R et R', identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés en C_8-C_{18}

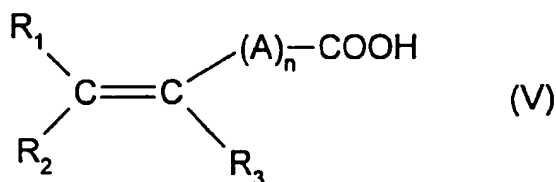
R'' est un radical hydrocarboné en C_7-C_{36}
 x varie de 90 à 600
 n varie de 1 à 4

Des polymères de ce type sont par exemple le produit BERMODOL PUR 2130 vendu par la société AKZO NOBEL, les produits proposés sous les dénominations DW1206J, DW1206B, DW1206F par la société SEPPIC, les produits vendus sous les dénominations ACRY SOL RM-2020, ACRY SOL RM-8, ACRY SOL RM-825, ACRY SOL 44 par la société SEPPIC.

Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère anionique moussant ou non moussant connu en soi. Bien entendu, on peut utiliser un ou plusieurs polymères anioniques.

Ainsi, les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂ - COOH, phényle ou benzyle. Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont:

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLI-DONE LM. On peut également citer le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α- ou β-cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acryliques ou méthacryliques et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.
- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.
- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par HENKEL.

Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRA-HOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

Selon l'invention, le polyuréthane associatif est généralement présent dans des proportions allant de 0,01% à 5 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,05 à 3 % en poids.

Les polymères anioniques sont généralement présents dans des proportions comprises entre 0,1% et 20 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,5% et 8 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides

gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement compris entre 2 et 9, et en particulier entre 3 et 8. Il peut être ajusté à la valeur choisie au moyen d'agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés en cosmétique pour ce type d'application.

Les compositions selon l'invention peuvent encore contenir, des agents épaississants, des agents tensioactifs, des agents conservateurs, des séquestrants, des adoucissants, des colorants, des agents modificateurs de viscosité, des agents nacrants, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents antiséborrhéiques, des filtres solaires, des protéines, des vitamines, des plastifiants, des hydroxyacides, des électrolytes et des parfums.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents conditionneurs. Ceux-ci peuvent alors être choisis parmi les huiles et les cires naturelles ou synthétiques, les alcools gras, les esters d'alcools polyhydriques, les glycérides, les huiles, les gommes et résines de silicone, les polymères (cationiques, non ioniques ou amphotères) ou les mélanges de ces différents composés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée : en particulier, ils ne doivent pas empêcher la production de la mousse ni diminuer ses propriétés.

Les agents propulseurs sont généralement présents dans des proportions inférieures à 25% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence dans des proportions comprises entre 1 % et 10 %.

L'agent propulseur peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.

Les compositions introduites dans le dispositif aérosol peuvent par exemple se présenter sous forme de lotion, de dispersions ou d'émulsions qui, après distribution à partir du dispositif aérosol, forment des mousses à appliquer sur les matières kératiniques telles que les cheveux, les cils ou la peau.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau, après un éventuel temps de pose.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure ou des cils, le traitement, le soin de la peau, des cheveux, des cils ou de toute autre matière kératinique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être utilisées par exemple pour la peau, les cheveux, les cils ou les sourcils et de préférence pour les cheveux.

Les compositions peuvent être plus particulièrement des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Les compositions selon l'invention sont encore plus particulièrement utilisées comme compositions de fixation et/ou de coiffage.

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

Dans les exemples, MA signifie matière active.

EXEMPLE 1

On a préparé une mousse de coiffage (A) selon l'invention et deux mousses B et C non conformes à l'invention de composition suivante :

| en gMA | A | B | C |
|-------------------|--------|--------|--------|
| GANTREZ ES 425 | 1 | 1 | |
| BERMODOL pur 2130 | 0,2 | | 0,2 |
| AMP qs | pH 7,5 | pH 7,5 | pH 7,5 |
| Parfum, colorant | qs | qs | qs |
| Eau qsp | 100 | 100 | 100 |

Les 3 compositions sont conditionnées de la façon suivante :

EP 0 745 373 A1

Conditionnement en aérosol :

90g de la composition ci-dessus sont conditionnés dans un récipient aérosol en présence de 10g d'un mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane, (23/55/22), vendu sous la dénomination de "AEROGAZ 3,2 N" par la société ELF AQUITAINE

GANTREZ ES 425 (ISP) : Copolymère méthylvinyléther/monomaléate de butanol

BERMODOL pur 2130 de AKZO NOBEL : Polyuréthane associatif

AMP : 2-amino 2-méthyl 1-propanol

Les propriétés de ces 3 mousses ont été évaluées par un panel de 5 testeurs expérimentés, les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

| Propriétés | A (Invention) | B (Comparatif) | C (Comparatif) |
|------------|---------------|----------------|----------------|
| Rigidité | 3,4 | 1,2 | 0,3 |
| Expansion | 5 | 3,2 | 1,8 |
| Stabilité | 5 | 1,2 | 1 |

Notation des propriétés de 0 à 6 :
0 nul
6 excellent

Les propriétés de rigidité, de stabilité et d'expansion de la mousse contenant seulement le polymère anionique sont nettement améliorées par l'addition d'un polyuréthane associatif.

On a également comparé la mousse (A) à quatre mousses (D, E, F et G) non conformes à l'invention contenant un polyuréthane non associatif

| en gMA | A | D | E | F | G |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| GANTREZ ES 425 | 1 | 1 | 1 | | |
| BERMODOL pur 2130 | 0,2 | | | | |
| URAFLEX XP 402 UZ | | 0,2 | | 0,2 | |
| MELIO PROMUL 72 | | | 0,2 | | 0,2 |
| AMP qs | pH7,5 | pH7,5 | pH7,5 | pH7,5 | pH7,5 |
| Parfum, colorant | qs | qs | qs | qs | qs |
| Eau qsp | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Le conditionnement aérosol est identique pour les 5 mousses et similaire à celui de l'exemple 1.

URAFLEX XP 402 UZ de DSM Resins : polyuréthane non associatif

MELIO PROMUL 72 de QUINN : polyuréthane non associatif

Les propriétés de ces 5 mousses ont été évaluées par un panel de 5 testeurs expérimentés, les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

| Propriétés | A (Invention) | D (Comparatif) | E (Comparatif) | F (Comparatif) | G (Comparatif) |
|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rigidité | 3,4 | 1,2 | 0 | 0 | 0,2 |
| Expansion | 2 | 3,2 | 2,5 | 1,3 | 1,6 |
| Stabilité | 5 | 1,7 | 0,5 | 0 | 0,8 |

Les propriétés de rigidité, de stabilité et d'expansion de la mousse contenant seulement le polymère anionique ne

EP 0 745 373 A1

sont pas améliorées par l'addition d'un polyuréthane non associatif même lorsque le polyuréthane non associatif a des propriétés pratiquement identiques à celles du polymère associatif (mousses G et C).

EXEMPLE 4

5

On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

- Copolymère méthylvinyléther/monomaleate de butanol GANTREZ ES 425 (ISP) 4 gMA
- Polyuréthane associatif (ACRYSOL 44 de SEPPIC) 0,5 gMA
- 10 - Alcool éthylique 17,3 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH7,5
- Parfum, colorant qs
- Eau déminéralisée qsp 100g

15 Conditionnement en aérosol :

90g de la composition ci-dessus sont conditionnés dans un récipient aérosol en présence de 10g d'un mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane, (23/55/22), vendu sous la dénomination de "AEROGAZ 3,2 N" par la société ELF AQUITAINE

- 20 LA mousse présente de bonnes propriétés de rigidité, de stabilité et d'expansion. On a appliqué cette mousse sur des cheveux lavés et essorés. Les cheveux sont ensuite séchés en faisant un brushing. Les cheveux traités avec cette composition selon l'invention sont doux et le toucher de ces derniers est naturel et agréable.

EXEMPLE 5

25

On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

- Copolymère méthylvinyléther/monomaleate de butanol GANTREZ ES 425 (ISP) 2 gMA
- Polyuréthane associatif (BERMODOL pur 2130 de AKZO NOBEL) 0,5 gMA
- 30 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH 7,5
- Parfum, colorant qs
- Eau déminéralisée qsp 100g

Conditionnement en aérosol :

35

90g de la composition ci-dessus sont conditionnés dans un récipient aérosol en présence de 10g d'un mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane, (23/55/22), vendu sous la dénomination de "AEROGAZ 3,2 N" par la société ELF AQUITAINE

La composition présente les mêmes propriétés qu'à l'exemple 4.

40

EXEMPLE 6

On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

- 45 - Terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate de vinyle (RESINE 28-2930 de NATIONAL STARCH) 5 gMA
- Polyuréthane associatif (ACRYSOL 44 de SEPPIC) 1 gMA
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH7,5
- Parfum, colorant qs
- 50 - Eau déminéralisée qsp 100g

Conditionnement en aérosol :

- 55 90g de la composition ci-dessus sont conditionnés dans un récipient aérosol en présence de 10g d'un mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane, (23/55/22), vendu sous la dénomination de "AEROGAZ 3,2 N" par la société ELF AQUITAINE

La composition présente les mêmes propriétés qu'à l'exemple 4.

EXEMPLE 7

On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

- 5 - Copolymère méthylvinyléther/monomaleate de butanol GANTREZ ES 425 (ISP) 0,5 gMA
- Copolymère hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyl diméthyl ammonium vendu sous la dénomination CELQUAT L 200 par la société NATIONAL STARCH 0,5 gMA
- Polyuréthane associatif (ACRYSOL 44 de SEPPIC) 0,3 gMA
- Alcool éthylique 10 g
- 10 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol 0,15 g
- Parfum, colorant qs
- Eau déminéralisée qsp 100g

Conditionnement en aérosol :

- 15 90g de la composition ci-dessus sont conditionnés dans un récipient aérosol en présence de 10g de HFC 134A (1,1,1,2-tétrafluoroéthane).
La composition présente les mêmes propriétés qu'à l'exemple 4.

20

Revendications

1. Composition cosmétique pressurisée en aérosol en présence d'un agent propulseur et susceptible de former une mousse, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane associatif et au moins un polymère anionique, l'un au moins des deux polymères étant un polymère à pouvoir moussant.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère à pouvoir moussant est le polyuréthane associatif.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane associatif et le polymère anioniques sont des polymères à pouvoir moussant.
4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs contiennent au moins une séquence hydrophile, au moins une séquence hydrophobe et au moins un groupement uréthane.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la séquence hydrophile est une séquence polyoxyalkylénée et en particulier polyoxyéthylénée.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la séquence hydrophobe est une chaîne grasse comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane associatif comporte au moins deux séquences hydrophobes.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane associatif est choisi parmi les trois groupes suivants :

50

Groupe I

Les polyuréthanes répondant à la formule (I) suivante :



55

dans laquelle,

n est un nombre compris entre 1 et 10, p, q, r et t, identiques ou différents, valent 0 ou 1, avec au moins q ou

EP 0 745 373 A1

r valant 1 et, t valant 0 lorsque r est égal à 0, sous réserve que:
lorsque q vaut 1, alors :

- a) $p = r = t = 0$, ou
- b) $p = 0$ et $r = t = 1$, ou
- c) $t = 0$ et $r = p = 1$, et

lorsque q vaut 0, alors :
 $r = 1$ et $p = t = 0$;

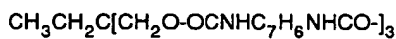
Groupe II

Les polyuréthannes répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle,

m est un nombre entier variant de 2 à 4 et s un nombre entier variant de 0 à 2, la somme de m et s variant de 2 à 4, w est un nombre entier variant de 1 à 3, et chacun de u, v et z est, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1 ; L représente Y, Z ou -O-, Y étant un radical hydrocarboné hydrophobe contenant au moins un atome de carbone et préférence 1 à 4 atomes de carbone, et Z un radical hydrophobe trivalent choisi parmi les groupements suivants :



Q représente le groupe -CH₂C-, et D le groupe -CH₂O-, sous réserve que,

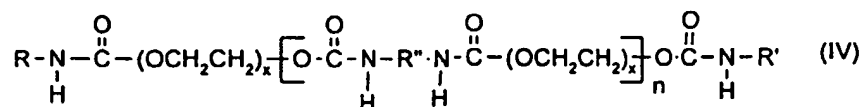
- a) lorsque L représente Y, alors u et w valent chacun 1, v et z valent 0, m vaut au moins 2 et la somme de m et s est 4 ;
- b) lorsque L vaut Z, alors u, v et s valent chacun 0, m vaut 3, w vaut 2 ou 3 et z est 0 ou 1 ; et
- c) lorsque L représente -O-, alors v et u valent chacun 1, w varie de 1 à 3, m vaut 2, et s et z valent chacun 0 ;

dans chacune des formules de ces deux groupes, X et R représentent un radical hydrophobe; B un groupe divalent hydrophobe de formule -CONH-G-NHCO-O-, dans laquelle G est un radical divalent dérivé d'un di- ou d'un triisocyanate organique dont tous les groupes isocyanate ont réagi; et E représente un groupe polyéther divalent non ionique.

Groupe III

Les polyuréthannes de ce groupe sont obtenus par réaction (a) d'un réactif polyfonctionnel choisi parmi les polyols organiques possédant au moins trois groupements hydroxyle, les polyisocyanates organiques possédant au moins trois groupements isocyanates, et leur mélange ; (b) un réactif difonctionnel choisi parmi les diols organiques, les diisocyanates organiques, et leur mélange, le diol étant présent dans le mélange de la réaction lorsque le polyisocyanate est présent et le diisocyanate étant présent lorsque le polyol est présent ; (c) un composé monofonctionnel hydroxyl ou amino en une quantité suffisante pour piéger tout groupement isocyanate n'ayant pas réagi lors de la réaction entre (a) et (b), et pour prévenir la coagulation du mélange réactionnel ; et éventuellement (d) un monoisocyanate organique pour piéger les groupements hydroxyl restant après la réaction entre (a) et (b) ; réaction dans laquelle, au moins l'un du polyol et du diol contient au moins un segment polyéther soluble dans l'eau d'un poids moléculaire d'au moins 1500, la somme des atomes de carbone dans les réactifs contenant des groupements isocyanate, des groupements hydroxyl et des groupements amino, est d'au moins 20, et le poids moléculaire moyen des composants de la composition est d'environ 10 000 à 200 000.

9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les polyuréthannes associatifs présentent la formule suivante (IV) :



dans laquelle:

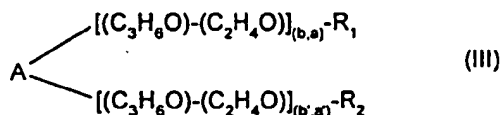
R et R', identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés en C₈-C₁₈

R'' est un radical hydrocarboné en C₇-C₃₆

x varie de 90 à 600

n varie de 1 à 4

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyuréthane associatif répond à la formule (III) suivante:



dans laquelle,

$[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]_{(bi,ai)}$, avec (bi,ai) désignant (b,a) ou (b',a'), signifie qu'il s'agit d'un polymère statistique d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène contenant a mole d'oxyde d'éthylène et b mole d'oxyde de propylène réparties de manière aléatoire dans la chaîne polymérique,

A désigne un radical divalent dérivé d'un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique;

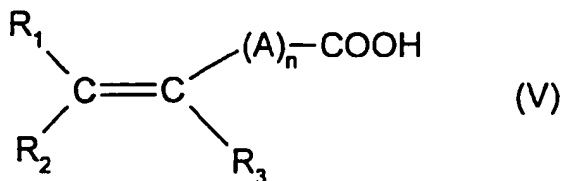
R₁ et R₂, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C₈-C₃₀, de préférence C₁₀-C₂₀;

ai et bi, identiques ou différents, étant tels que la somme ai + bi varie de 20 à 200 moles et de préférence de 60 à 120 moles;

le rapport molaire ai/bi est compris entre 30/70 et 90/10.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :

- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,

R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂ - COOH, phényle ou benzyle.

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacryliques avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés ; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés.

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle;
- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;
- le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique
- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane associatif est présent dans des proportions allant de 0,01% à 5 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que polyuréthane associatif est présent dans des proportions allant de 0,05 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont présents dans des proportions comprises entre 0,1% et 20 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

EP 0 745 373 A1

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont présents dans des proportions comprises entre 0,5% et 8 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.
- 5 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu aqueux cosmétiquement acceptable contient de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.
19. Composition cosmétique sous forme de mousse, caractérisée par le fait qu'elle résulte de l'expansion à l'air d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.
- 10 20. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau, après un éventuel temps de pose.
- 15 21. Utilisation d'un polyuréthane associatif pour améliorer les propriétés des mousses résultant de l'expansion à l'air d'une composition pressurisée en aérosol à base de polymère anionique et d'agent propulseur, l'un au moins des deux polymères étant un polymère à pouvoir moussant.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0722

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| A | EP-A-0 555 155 (L'OREAL) * page 6, ligne 30; revendications 1-18; exemples 1-9 * | 1-21 | A61K7/06 A61K7/48 |
| A | EP-A-0 636 361 (L'OREAL) * revendications 1-34; exemples 5,6,9 * | 1-21 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | A61K |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 14 Octobre 1996 | Examineur Willekens, G |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EPO FORM 1501 (01.92) (P/0402)